Über die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls substituierter Malonsäuren in Kohlendioxyd und substituierte Essigsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Wilhelm Wege
aus Potsdam.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der Promotion: 29. September 1919.

Leipzig
Druck von Metzger & Wittig
1919

Referenten:

Prof. Dr. Nernst.

Prof. Dr. Beckmann.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Zweck der vorliegenden Untersuchung 5
Der Zerfall der Malonsäure 5
Lindners gravimetrische Methode 5
Titrationsmethode des Verfassers 7
Unvollkommenheiten der Methode 8
Titrationsvorrichtung 9
Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Barometerstande und von der Art des Erhitzens 13
Versuche mit Malonsäure: 13
bei der Siedetemperatur des Wassers; 13
bei Temperaturen unter 100°; 14
Druckversuche 15
Der Zerfall substituierter Malonsäuren 18
Monoalkylsubstituierte Malonsäuren 18
Dialkylsubstituierte Malonsäuren 19
Malonsäuren mit aromatischen Substituenten 24
Malonsäuren mit ungesättigten aliphatischen Substituenten . 26
Einige Salze der Malonsäure 28
Zusammenfassung 31

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0054

Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Unter den gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren nimmt die Malonsäure $CH_2.(COOH)_2$ mit ihren Substitutionsprodukten, die durch Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome ihrer Methylengruppe entstehen, eine besondere Stellung ein.

Dessaignes, der die Malonsäure durch Oxydation der Äpfelsäure $COOH.CH_2.CH(OH).COOH$ [1]) zuerst erhielt, fand, daß jene Säure beim Schmelzen vollständig in Kohlendioxyd und Essigsäure zerfällt. Diese Abspaltung von CO_2 vollzieht sich nicht nur beim Schmelzen, sondern auch beim Erhitzen der Malonsäure in Lösungsmitteln:

$$CH_2(COOH)_2 = CO_2 + CH_3.COOH.$$

Ganz analog zersetzen sich auch die substituierten Malonsäuren unter Bildung von CO_2 und substituierten Essigsäuren.

Es schien mir von Interesse, die Frage zu untersuchen, in welcher Weise die Geschwindigkeit dieses Zerfalls substituierter Malonsäuren von der Art der Substituenten abhängig ist.

In erster Reihe mußte natürlich die Zerfallsgeschwindigkeit der Malonsäure selbst gründlich studiert werden.

Der Zerfall der Malonsäure.

Lindners Untersuchungen.

Josef Lindner hat bereits diese Reaktion quantitativ untersucht und ist zu dem wichtigen Resultat gekommen, daß der Reaktionsverlauf ein monomolekularer ist.[2])

[1]) Entsprechend der durch ihn vorher ausgeführten Darstellung der Tartronsäure $CH(OH).(COOH)_2$ aus der Weinsäure $COOH.CH(OH).CH(OH).COOH$.

[2]) d. h. der Zerfall der Malonsäure geht von einem Molekül aus.

Seine Versuchsanordnung[1]) war folgende (Fig. 1):

„Der zur Aufnahme des Reaktionsgemisches dienende Kolben *a* wurde zu Beginn des Versuches mit etwas Glasdraht[2]) beschickt und hierauf mit Eisessig nahe bis zur Mündung gefüllt. Durch die Einleitungsröhre *b* wurde bei der Versuchstemperatur (Siedepunkt des Wassers) ein Kohlensäurestrom bis zur Sättigung des Eisessigs eingeleitet. Hierauf wurde die

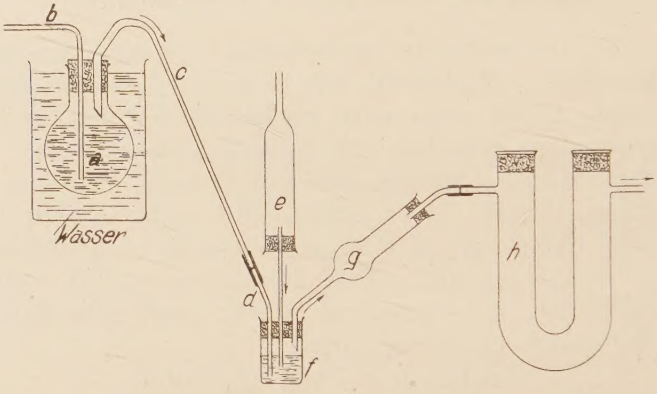


Fig. 1.

Einleitungsröhre soweit zurückgezogen, daß sie nicht mehr in die Flüssigkeit tauchte und durch kurzes Lüften des Stempels die in eine dünnwandige Glasröhre eingeschmolzene Malonsäure in den Kolben gebracht, wobei der Kohlensäurestrom nicht unterbrochen wurde. Nunmehr wurde die Röhre *b* ganz zurückgezogen, durch einen Glasstab ersetzt und die Verbindung zwischen den Röhren *c* und *d* hergestellt.

Mittels des Glasstabes wurde das Glasröhrchen mit der Malonsäure zerdrückt. Das sich jetzt entwickelnde Gas entwich durch die Röhre *c*, die mit einem erweiterten Ende in den Stöpsel des Kolbens eingefügt war, um das Zurückfließen des mitgeführten Eisessigs zu erleichtern; das absteigende Ende hingegen war kurz und enge gewählt, so daß der mit Kohlensäure gefüllte und den Temperaturschwankungen ausgesetzte Raum ein möglichst kleiner war. Durch die Röhre *d*

[1]) Monatshefte für Chemie **1907**, 1041—47.

[2]) „Der Glasdraht hatte den Zweck, die Gasabscheidung zu regeln."

trat das Gas in ein sehr kleines Waschgefäß *f* mit Wasser ein, durch welches die letzten Spuren von mitgeführtem Eisessig zurückgehalten wurden.

Das freie Ende der Natronkalkröhre *h* war mit einer Saugpumpe verbunden. Der mit dieser erzeugte kräftige Luftstrom trat durch die Natronkalkröhre *e* in das Waschgefäß *f* ein und führte das hier in den Luftstrom eintretende Kohlendioxyd rasch in die Trockenröhre *g* und in die Natronkalkröhre *h* fort. Auf diese Weise konnte das bei der Reaktion in einer bestimmten Zeit gebildete CO_2 ohne Unterbrechung des Versuches gemessen werden.

Die beschriebene Versuchsanordnung ermöglichte es, den Kohlensäuregehalt der Lösung während der ganzen Dauer des Versuches konstant zu halten, da die Temperatur und der Druck während dieser Zeit unverändert blieben, so daß die vom Natronkalk aufgenommene Kohlensäure stets der durch die Reaktion frei gewordenen entsprach.

Als Anfang der Reaktion wurde nicht der Moment des Einführens der Malonsäure in Eisessig gewählt, da ja die Auflösung der Malonsäure einige Zeit beansprucht, während der die Gasentwicklung keine regelmäßige sein kann, sondern ein späterer Zeitpunkt, etwa eine Stunde nach Beginn des Versuches."

Nach der Formel für Reaktionen erster Ordnung

$$k = \frac{1}{\lg e} \cdot \frac{\lg a - \lg (a - x)}{t},$$

in der x die Gewichtsmenge Kohlendioxyd, die in der Zeit t sich bildet, a die Menge, die im ganzen vom Beginn der Zeitrechnung an entwickelt werden kann, e die Basis des natürlichen Logarithmensystems bedeuten, berechnete Lindner die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k).

Er prüfte auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und fand eine Kurve, die zwischen seinen Versuchsgrenzen 98,5° und 104,5° nahezu linear verläuft.

Titrationsmethode des Verfassers.

Auf Veranlassung des Herrn Geheimrat W. Marckwald untersuchte ich nach einer anderen, recht einfachen Methode den zeitlichen Zerfall der Malonsäure.

Diese Methode unterscheidet sich von der Lindnerschen dadurch, daß die Malonsäure nicht in Eisessig, sondern in wäßriger Lösung erhitzt und das im Verlaufe der Reaktion entwickelte Kohlendioxyd nicht gravimetrisch, sondern einfacher auf titrimetrischem Wege gemessen wurde.

Eine ca. $^1/_5$-n wäßrige Malonsäurelösung, deren Gehalt durch Titration mit Barytwasser unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bestimmt war, wurde im Jenenser-Kolben[1]) unter Rückfluß über einem Bunsenbrenner schnell zum Sieden erhitzt und längere Zeit gekocht. Dabei zerfällt die Malonsäure zum Teil in Kohlendioxyd, das durch das Kühlerrohr entweicht, und Essigsäure. Vom sichtbaren Aufkochen der Lösung ab wurde der beginnende Zerfall der Malonsäure gerechnet.

Nach bestimmten Zeitintervallen wurde der Kolben schnell vom Kühler entfernt, mit einem Stopfen versehen, durch den ein zur Spitze ausgezogenes Röhrchen gesteckt war, um möglichst einen Verlust des Dampfes der Lösung zu vermeiden und unter der Wasserleitung auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Die Lösung enthielt jetzt ein Gemisch von Malonsäure und Essigsäure.

Durch Entnahme von 20 ccm der abgekühlten Lösung mittels einer geeichten Pipette und Titration mit Barytwasser wurde die Azidität der Lösung festgestellt. Die Abnahme des Titers gegenüber dem der ursprünglichen unveränderten Malonsäurelösung gestattete zu berechnen, wieviel von der Malonsäure in Essigsäure übergegangen war.

Unvollkommenheiten der Methode.

Lindners gravimetrischer Methode sowie der von mir angewendeten Versuchsanordnung sind bei der Untersuchung substituierter Malonsäuren gewisse Beschränkungen auferlegt.

Nur diejenigen Malonsäuren können auf ihren Zerfall hin untersucht werden, die in Eisessig bzw. Wasser genügend löslich sind. Für die titrimetrische Untersuchung, wie sie oben geschildert wurde, ist es ferner erforderlich, daß die aus der substituierten Malonsäure entstehende substituierte Essigsäure in Wasser wenigstens in der Hitze löslich ist.

[1]) Es wurden für alle Versuche nur Jenenser-Kolben verwendet.

Schwierigkeiten bereitet ferner die Titration gewisser substituierter Malonsäuren mit Phenolphthalein als Indikator, da aus noch unaufgeklärten Gründen in einigen Fällen der Farbenumschlag unscharf war.

Aus der Untersuchung mußten diejenigen substituierten Malonsäuren ausscheiden, bei denen der regelmäßig verlaufende Übergang in die entsprechenden substituierten Essigsäuren von einer sekundären Reaktion begleitet ist, z. B. bei der ungesättigten Benzalmalonsäure. Ihr Zerfall in wäßriger Lösung im Sinne der Gleichung I läßt erkennen, daß außer der Spaltung in Zimtsäure und CO_2 (Gleichung II) noch eine zweite in Benzaldehyd und Malonsäure auftritt. Aus diesem Grunde kann die reguläre CO_2-Abspaltung gravimetrisch wie titrimetrisch nicht gemessen werden.

I. $C_6H_5.CH{=}C.(COOH)_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + CH_2.(COOH)_2$

II. $C_6H_5.CH{=}C.(COOH)_2 = CO_2 + C_6H_5CH{=}CH.COOH$.

Bereits nach einer Stunde haben sich 96% der Säure zersetzt und zwar vorwiegend nach Gleichung I.[1])

Infolge des eben auseinandergesetzten unregelmäßigen Reaktionsverlaufes, infolge der erwähnten Löslichkeitsverhältnisse vieler substituierter Malonsäuren sowie der aus ihnen regelmäßig sich bildenden einbasischen Säuren und wegen des Versagens des Indikators Phenolphthalein bei der Titration mancher Säuren mußte ich meine Untersuchungen demnach auf geeignete Malonsäuren beschränken.

Titrationsvorrichtung.

Für die genauen Messungen des Zerfalls der substituierten Malonsäuren war eine geeignete Titrationsvorrichtung von größter Bedeutung. Um das auf die Barytlauge einwirkende Kohlendioxyd der Luft fernzuhalten, wurden folgende Vorsichtsmaßregeln getroffen:

In einer Fünfliterflasche wurden etwa 100 g $Ba(OH)_2$ in 5 l destillierten Wassers gelöst. Die nach dem Absetzen des Bariumcarbonat-N. klare Lösung wurde in eine zweite ebenso große evakuierte Aufbewahrungsflasche übergehebert,

[1]) Stuart, Soc. **49**, 358.

die zur Vermeidung des Eindringens der Luft durch einen doppelt durchbohrten Stopfen rasch verschlossen wurde.

Durch die eine Bohrung des Stopfens ging eine kurze, rechtwinklig gebogene enge Glasröhre, die unter Zwischenschaltung

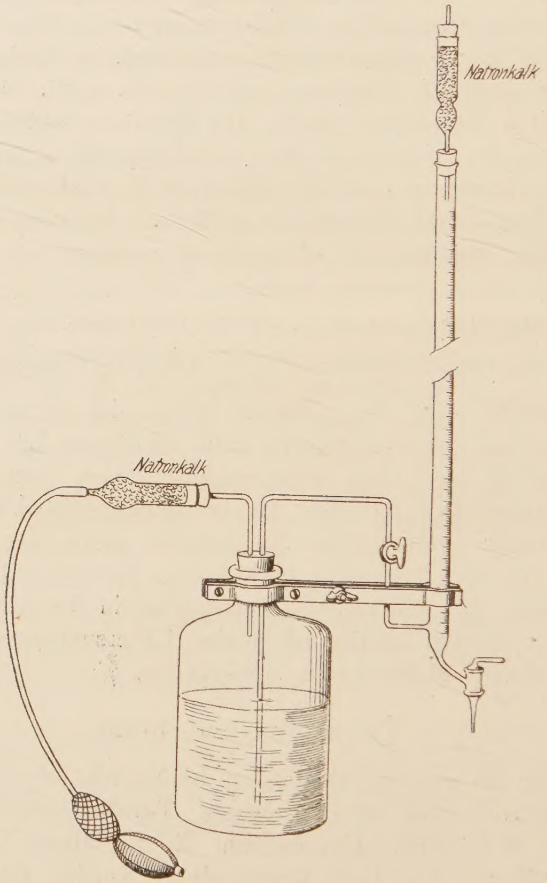


Fig. 2.

eines Natronkalkrohres mit einem Gummigebläse verbunden war (vgl. Fig. 2). Die andere Bohrung des Stopfens enthielt ein langes Glasrohr, das beinahe bis auf den Boden der Aufbewahrungsflasche reichte. Diese Röhre war zweimal rechtwinklig gebogen, hinter dem zweiten rechten Winkel mit einem

Glashahn[1]) versehen und hinter diesem an den unteren Teil einer 50 ccm-Bürette angeschmolzen, auf die ein Natronkalkrohr aufgesetzt war.

Daß auf diese Weise das Kohlendioxyd der Luft von der Barytlösung wirklich ferngehalten wurde, bewies die Konstanz ihres Titers.

Zwecks Vornahme einer Titration wurde der Glashahn geöffnet und die Lösung mit dem Gebläse in die Bürette gedrückt.

Die 20 ccm der Lösungen, die titriert werden wollten, wurden stets mit dem vierfachen Volumen frisch destillierten Wassers verdünnt, um ein Ausfallen des Bariumsalzes der zu untersuchenden Säure möglichst zu verhüten und um die Titration genauer zu gestalten.

Bei der Untersuchung der Malonsäure stieß ich anfangs auf große Schwierigkeiten, da Konstanten berechnet wurden, die zwar den monomolekularen Zerfall der Säure deutlich zeigten, aber doch im ganzen zu wenig untereinander übereinstimmten.

Erst meine Versuche in verschiedenen Jenenser-Kolben vermochten Aufschluß über jene Unregelmäßigkeiten zu geben, die im folgenden durch einige Versuchsresultate wiedergegeben seien[2]):

$k_4 = 0{,}08683$; $k_4 = 0{,}0837$; $k_4 = 0{,}08526$;
$k_9 = 0{,}09839$; $k_9 = 0{,}0885$; $k_9 = 0{,}09721$;
$k_{14} = 0{,}1015$; $k_{13} = 0{,}0885$; $k_{18} = 0{,}09097$;
$k_3 = 0{,}08856$; $k_3 = 0{,}1004$;
$k_7 = 0{,}09387$; $k_7 = 0{,}09295$;
$k_{12} = 0{,}09323$; $k_{12} = 0{,}09031$.

Ich konnte nämlich feststellen, daß einzig und allein das Glasmaterial diese Ungenauigkeiten hervorruft. Durch längeren Gebrauch eines Kolbens verschwanden die Differenzen zwischen den einzelnen Konstanten innerhalb eines Versuches immer mehr, bis schließlich ein Punkt erreicht wurde, bei dem eine

[1]) Der Glashahn mußte entfettet sein, um ein schlechtes Abfließen der Bürette durch die mit der Flüssigkeit hochgedrückten Fetteilchen zu vermeiden.

[2]) Die Indizes der Konstanten bedeuten die Anzahl Stunden, die die Lösungen gekocht wurden.

recht gute Übereinstimmung der Versuchsresultate beobachtet werden konnte und bei dem die Konstantengröße, die zwar, verglichen mit den obigen Resultaten, kleiner geworden war, sich nun nicht mehr änderte.

Ein solcher Kolben war für die späteren Untersuchungen durchaus brauchbar, er ergab gute, vergleichbare Resultate.

Äußerlich konnte an einem der verwendeten Kolben erkannt werden, daß das Glasmaterial in der Tat angegriffen war, so daß er für die weiteren Untersuchungen nicht benutzt werden konnte, da die Konstanten, die mit ihm berechnet wurden, vollkommen von den übrigen abwichen und mit zunehmender Zeit größer wurden.

Die Glaskolben der Firma Schott-Jena waren am geeignetsten für meine Versuche; denn nach Behandlung derselben mit starker Salzsäure und Wasserdampf konnten mit ihnen Resultate erzielt werden, die untereinander gut übereinstimmten. Allerdings ergab die Untersuchung des Zerfalls der Malonsäure in verschiedenen Jenenser-Kolben verschiedene Konstantenwerte (für den einen wurde z. B. $k = 0{,}064$, für einen anderen $k = 0{,}075$ für reine Malonsäure berechnet); daher mußte man sich damit behelfen, alle Untersuchungen, um vergleichbare Resultate zu erhalten, in ein und demselben Kolben vorzunehmen.

Alle folgenden Versuche mit Malonsäure und ihren Derivaten wurden in ein und demselben Kolben durchgeführt mit Ausnahme der Methylmalonsäure, der Dipropylmalonsäure und der sauren Salze der Malonsäure. Die Lösungen der letztgenannten Verbindungen wurden in einem zweiten Kolben gekocht, da der andere beim Abkühlen infolge zu starker Abnützung sprang.[1])

Da, wo es sich darum handelte, direkt vergleichbare Zahlen für verschiedene Säuren anzugeben, wurden die mit dem zweiten Kolben erhaltenen Resultate mittels der Daten für die reine Malonsäure umgerechnet.

[1]) Die beiden Kolben sollen zur besseren Übersicht bei den folgenden Versuchen mit Kolben I ($k = 0{,}075$) und Kolben II ($k = 0{,}064$) — beide Werte für reine Malonsäure berechnet — bezeichnet werden.

Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes vom Barometerstande und von der Art des Erhitzens.

Bei der Untersuchung der Malonsäure und der substituierten Malonsäuren war es erforderlich, 1. auf den Barometerstand, von dem die Siedetemperatur der Lösung abhängt, 2. auf die Konzentration der Lösung und 3. auf die Art des Erhitzens zu achten.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist dem Barometerstande (vgl. S. 14, 19 und 27), der Konzentration und der Erhitzungstemperatur (vgl. S. 18) proportional.

Daher mußte stets der herrschende Luftdruck abgelesen, für alle Versuche die gleiche Konzentration ($^1/_5$-n) gewählt werden, außerdem mußte die Lösung stets mit der gleichen Flammengröße geheizt und ein Stoßen im Kolben unbedingt vermieden werden.

Versuche mit Malonsäure.[1])

Die bei der Siedetemperatur der Lösung im Kolben I ausgeführten Versuche hatten folgende Resultate:

Versuch I.

Zur Titration von 20 ccm einer ungefähr $^1/_5$-n Malonsäurelösung wurden 35,20 ccm Barytlauge verbraucht. Wenn die Säure vollkommen zerfallen ist, so sind zur Neutralisation von 20 ccm der gekochten Lösung nur noch 17.60 ccm $Ba(OH)_2$-Lösung erforderlich.

In der Formel für monomolekulare Reaktionen bedeutet a diese Zahl, t die Anzahl der Stunden, die die Lösung gekocht wurde, x die Differenz der Anzahl ccm $Ba(OH)_2$, die vor dem Kochen der Lösung und nach der Zeit t zur Titration verbraucht wurde, e die Basis des natürlichen Logarithmensystems und k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$k = \frac{1}{\lg e} \cdot \frac{\lg a - \lg (a - x)}{t}.$$

In der letzten Spalte der folgenden Tabellen sind die Mengen Malonsäure in Prozenten angegeben, die nach der Zeit t zerfallen sind.

[1]) Die Malonsäure wurde von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Barometerstand: 744—740 mm Hg.

t	x	$a-x$	k	%
4	4,59	13,01	0,07555	26,08
9	8,68	8,92	0,07550	49,32
14	11,50	6,10	0,07568	65,34

Versuch II.

Barometerstand: 734—728 mm Hg. $a = 17{,}60$.

t	x	$a-x$	k	%
4	4,40	13,20	0,07192	—
9	8,39	9,21	0,07193	—
14	11,20	6,40	0,07224	—

Versuch III.

Barometerstand: 745 mm Hg. $a = 17{,}64$.

t	x	$a-x$	k	%
4	4,58	13,06	0,07516	—
9	8,72	8,92	0,07580	—
14	11,47	6,17	0,07503	—

Versuch IV.

Kolben II. $2a = 32{,}98$; $a = 16{,}49$.

t	x	$a-x$	k	%	b
4	3,82	12,67	0,06588	23,17	750 mm
8	6,66	9,83	0,06467	40,39	744,6 mm
11,25	8,48	8,01	0,06419	51,43	744,6 mm

Diese vier Versuche, die in der angegebenen Reihenfolge ausgeführt wurden, bringen den Beweis für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Barometerstande. Während bei Versuch I und III der Luftdruck ungefähr der gleiche war, stand während des Versuches II das Barometer um mehr als 10 mm Hg tiefer.

Man sieht daraus, wie empfindlich die Reaktion für äußere Einflüsse ist, und kann damit vielleicht einige kleine Abweichungen der späteren Versuchsresultate erklären.

Diese interessante Beobachtung gab mir den Anlaß, die Reaktionsgeschwindigkeit des Malonsäurezerfalls bei verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb der Siedetemperatur des Wassers zu bestimmen.

Versuche bei Temperaturen unter 100°.

Der folgende Versuch wurde ausgeführt bei einer Temperatur von 75°. Diese Temperatur wurde erreicht in einem Luftbade, das mit siedendem Benzol geheizt wurde. Der Kolben

mit der $^1/_5$-n Malonsäurelösung wurde unter Rückfluß über einem Bunsenbrenner bis auf 75° erhitzt und dann schnell in das Luftbad gestellt, das zum Schutze gegen Wärmeverlust mit Asbest abgedichtet wurde. Beim Hineinbringen des Kolbens in das Bad zeigten sich einige Temperaturschwankungen, die aber nach einiger Zeit verschwanden, so daß die Temperatur im Bade und im Kolben während des ganzen Versuches konstant war.

$a = 17{,}75.$

t	x	$a-x$	k	%
9	0,59	17,16	0,003755	3,32
17	0,97	16,78	0,003305	5,47
26	1,34	16,41	0,003019	7,55

Infolge der sehr geringen Zerfallsgeschwindigkeit der Malonsäure bei 75° sind die Konstantenwerte naturgemäß ungenau.

Ein anderer Versuch wurde im Wasserbade gemacht, dessen Temperatur 88,5° durch einen Thermoregulator konstant gehalten wurde. Zum Schutze gegen Dampfverlust wurde das Wasser mit Paraffinöl überschichtet, ein Rührwerk sorgte für gleichmäßige Temperaturverteilung, gegen Wärmeverlust wurde das Bad durch eine Asbestumwicklung geschützt.

$2a = 35{,}36;\ a = 17{,}68.$

t	x	$a-x$	k	%
6	1,88	15,80	0,01874	10,63
12	3,60	14,08	0,01897	20,36

Druckversuche.

Da Lindner die Reaktion bei Temperaturen bis zu 104,5° untersucht hat, so schien es mir interessant, den Zerfall der Säure bei noch höheren Temperaturen quantitativ zu verfolgen.

Durch Zusatz von Salz oder Soda zum Wasserbade werden aber diese Temperaturerhöhungen nicht erreicht. Es ist natürlich auch nicht möglich, eine wäßrige Malonsäurelösung im offenen Gefäß auf eine solche Temperatur zu bringen.

Man könnte sich damit helfen, die Untersuchung der Reaktion in geschlossenen Röhren vorzunehmen.

Der Druck der sich entwickelnden Kohlensäure und der Einfluß des Glasmaterials wirken aber störend auf die Reaktion, so daß für die folgenden Versuche ein besserer Weg eingeschlagen wurde.

Eine Malonsäurelösung wurde in einem Glaskolben erhitzt, auf dessen Öffnung ein Stopfen mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen, langen und weiten Glasrohr aufgesetzt war. Den einen Schenkel dieses Rohres umgab ein Kühlermantel, das untere Ende des anderen freien Schenkels, das mit einer Zentimetereinteilung versehen war, tauchte in einen mit Quecksilber gefüllten, engen Meßzylinder.

Zu Beginn des Versuches war der Quecksilberstand im Zylinder und im freien Schenkelrohr der gleiche, beim Erhitzen aber wurde die im Kolben befindliche Luft ausgetrieben und das Quecksilber dadurch vollkommen entfernt. Durch den im Kolben herrschenden Druck wurde eine Siedepunktserhöhung der Flüssigkeit erzielt. Die Temperatur wurde an einem Thermometer abgelesen, das mit Hilfe eines Nickeldrahtes im Kühlerrohr befestigt und dessen Quecksilberkugel von den Dämpfen der Lösung umgeben war. Die im Verlauf der Reaktion sich entwickelnde Kohlensäure verließ in Form von Blasen den Meßzylinder. Wegen des ziemlich erheblichen Druckes war es nötig, den Kolben mittels einer Schnur am Korken zu befestigen. Wenn der Kolben vom Kühler entfernt wurde, so war trotz aller Vorsicht ein Verlust des Dampfes der Lösung durch den innen herrschenden Druck nicht zu vermeiden.

Versuch I.

Das freie Schenkelrohr tauchte bis zur ersten Marke, nämlich 10 cm tief in das Quecksilber.

Die Temperatur in Kolben I war 103,5—103,7°.

Äußerer Barometerstand: 749,3—753,6 mm Hg.

$2a = 35{,}30$; $a = 17{,}65$.

t	x	$a - x$	k	%
3	4,93	12,72	0,1092	27,93
7	9,48	8,17	0,1100	53,71
11	12,15	5,50	0,1060	68,84

Versuch II.

Das Rohr tauchte 20 cm tief in das Quecksilber.

Temperatur 107°. Barometerstand: 755—753 mm Hg.

$2a = 35{,}30$; $a = 17{,}65$.

t	x	$a - x$	k	%
2	4,85	12,80	0,1606	27,48
5	9,48	8,17	0,1540	53,71
8	12,28	5,37	0,1487	69,48

Versuch III.

Das Glasrohr tauchte bis zur dritten Marke (30 cm tief) in das Quecksilber.

Temperatur 110°. Barometerstand: 753—744,7 mm Hg.

$2a = 35{,}24$; $a = 17{,}62$.

t	x	$a-x$	k	%
2	6,14	11,48	0,2142	34,85
4	9,72	7,90	0,2005	55,16
6	12,02	5,60	0,1910	68,22

In der folgenden Zeichnung sind die nach sechsstündigem Erhitzen umgesetzten Mengen Malonsäure, die zum Teil aus den Konstantenwerten durch Intrapolation berechnet wurden, in Prozenten ausgedrückt auf der Ordinate und die entsprechenden Temperaturen auf der Abszisse eines Koordinatensystems aufgetragen.

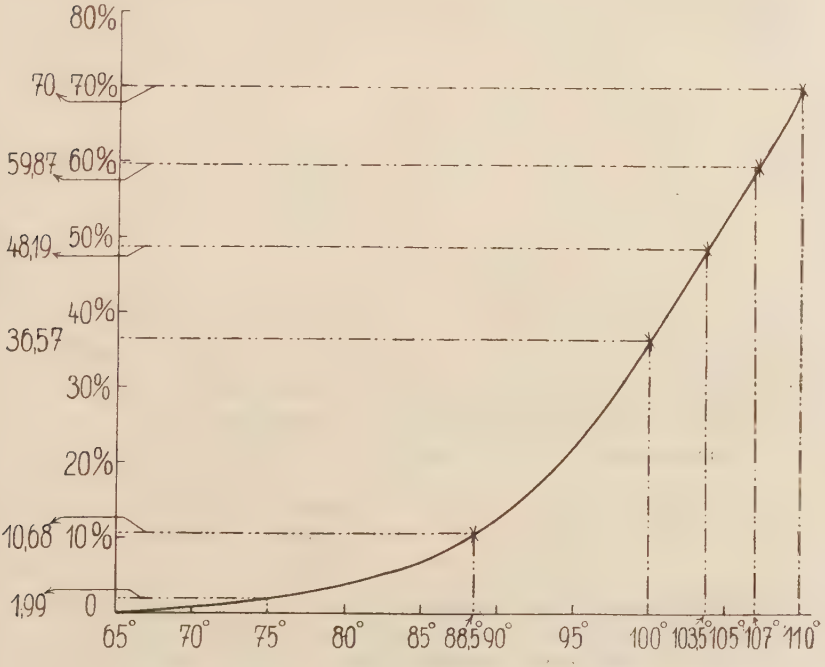


Fig. 3.

Der Zerfall substituierter Malonsäuren.

1. Monoalkylsubstituierte Malonsäuren.

a) Methylmalonsäure,

$$CH_3.CH(COOH)_2 = CO_2 + CH_3.CH_2.COOH.$$

Die Versuche mit Methylmalonsäure[1]) wurden bei 100° im Kolben II ausgeführt.

Das bei der Titration mit Barytlauge entstehende Bariumsalz der Methylmalonsäure und der sich aus ihr bildenden Propionsäure war bei der erwähnten Verdünnung in Wasser löslich.

Versuch I.

Barometerstand: 747,3 mm Hg. $2a = 31{,}90$; $a = 15{,}95$.

t	x	$a-x$	k	%
3	2,61	13,34	0,05956	16,36
7	—	—	—	—
10	—	—	—	—

Die nach 7 und 10 Stunden berechneten Werte waren zu hoch, da die Lösung im Kolben überhitzt wurde. Während der beiden letzten Versuche war ein Stoßen im Kolben beobachtet worden.

Versuch II.

Barometerstand: 749 mm Hg. $2a = 31{,}90$; $a = 15{,}95$.

t	x	$a-x$	k	%
3	2,60	13,35	0,05931	16,30
7	5,47	10,48	0,06000	34,30
10	7,22	8,73	0,06027	45,27

b) Äthylmalonsäure[2]),

$$C_2H_5.CH.(COOH)_2 = CO_2 + CH_3.CH_2.CH_2.COOH.$$

Die Bariumsalze der Äthylmalonsäure und der aus ihr entstehenden Buttersäure waren in Wasser löslich.

Der Versuch wurde im Kolben I ausgeführt.

Barometerstand: 742—744 mm Hg. $2a = 35{,}32$; $a = 17{,}66$.

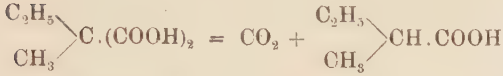
t	x	$x-a$	k	%
4	3,25	14,41	0,05085	18,40
9	6,45	11,21	0,05050	36,52
13	8,66	9,00	0,05185	58,31

[1]) Die Säure wurde dargestellt nach Conrad und Bischoff, A. **204**, 134.

[2]) Die Säure wurde dargestellt nach Conrad und Bischoff. A. **204**, 134. Schmp. = 117°.

2. Dialkylsubstituierte Malonsäuren.

a) Methyläthylmalonsäure[1]),

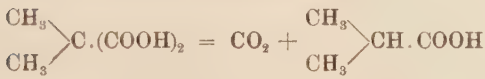


Die Bariumsalze der Methyläthylmalonsäure und der aus ihr sich bildenden Methyläthylessigsäure waren wasserlöslich. Der Versuch wurde im Kolben I ausgeführt.

Barometerstand: 735—740 mm Hg. $2a = 35{,}88$; $a = 17{,}94$.

t	x	$a-x$	k	%
5	2,65	15,29	0,03196	14,77
9	4,53	13,41	0,03234	25,25
13	6,17	11,77	0,03242	34,39

b) Dimethylmalonsäure[1]),



Die Bariumsalze der Dimethylmalonsäure und der aus ihr sich bildenden Dimethylessigsäure (Isobuttersäure) waren in Wasser löslich.

Versuch I.

Barometerstand: 742 mm Hg. $2a = 35{,}70$; $a = 17{,}85$.

t	x	$a-x$	k	%
4	1,86	15,99	0,02751	10,42
11	5,03	12,82	0,03009	28,18
17	7,13	10,72	0,02999	39,94

Wegen der Differenzen zwischen der ersten und den beiden anderen Konstanten wurde in demselben Kolben ein zweiter Versuch durchgeführt.

Versuch II.

Barometerstand: 745—746 mm Hg. $2a = 35{,}70$; $a = 17{,}85$.

t	x	$a-x$	k	%
4	1,92	15,93	0,02845	10,76
11	5,15	12,70	0,03095	28,85
17	7,30	10,55	0,03093	40,90

Die größeren Werte dieses Versuches sind vielleicht durch den etwas höheren Barometerstand zu erklären.

[1]) Von Kahlbaum bezogen.

Aber auch hier findet sich dieser Sprung vom ersten Resultat zu den beiden anderen. Man sieht also schon in dem Zerfall der Dimethylmalonsäure eine kleine Unregelmäßigkeit, die aber bedeutend stärker hervortritt bei der Dimethylmalonsäure und vor allem bei der Dipropylmalonsäure.

c) Diäthylmalonsäure[1],

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C.(COOH)_2 = CO_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.COOH.$$

Nach öfterem Umkrystallisieren aus heißem Benzol hatte sie den Siedep. 125°, der mit dem von Daimler bestimmten übereinstimmt, aber von dem von Conrad und Bischoff gefundenen (121°) abweicht.[2])

Die Bariumsalze der Diäthylmalonsäure und der aus ihr entstehenden Diäthylessigsäure waren in Wasser löslich. Letztere Säure selbst war in $^1/_5$-n Konzentration auch bei Zimmertemperatur wasserlöslich.

Die Titration der Diäthylmalonsäure mit Phenolphthalein als Indikator bereitete Schwierigkeiten; es zeigte sich kein plötzlicher Farbenumschlag, sondern ein allmähliches Übergehen von farblos in rosa. Das erste Auftreten der Rosafärbung wurde abgelesen.[3])

Da je zwei aufeinander folgende Titrationen innerhalb eines Zehntelkubikzentimeters variierten, so sind die folgenden Versuchsresultate trotz der merkwürdigen Abweichungen doch zuverlässig.

---

[1]) Die Säure wurde dargestellt nach Conrad und Bischoff, A. **204**, 138.

[2]) A. **249**, 180.

[3]) Da der Indikator bei der Titration versagt, so müßte man daraus schließen können, daß die Diäthylmalonsäure äußerst schwach dissoziiert sei, da ja Phenolphthalein gerade für die Titration schwach dissoziierter Säuren, wie z. B. Kohlensäure, Verwendung findet.

Nach Walden [Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 452 (1891)] ist aber die Diäthylmalonsäure ungefähr 4,5 mal so stark wie Malonsäure.

Umgekehrt läßt sich die sehr schwach dissoziierte Dimethylmalonsäure, deren Dissoziationskonstante ca. 10 mal kleiner ist als die der Diäthylmalonsäure, ohne jede Schwierigkeit titrieren, wie die gefundenen, recht guten Resultate (S. 19) es beweisen.

Alle vier Versuche wurden im Kolben I ausgeführt.

Versuch I.

Barometerstand: 745—740 mm Hg. $2a = 35{,}48$; $a = 17{,}74$

t	x	$a-x$	k	%
4	1,25	16,49	0,01826	7,05
9	3 39	14,35	0,02356	19,11
14	6,28	11,46	0,03121	35,40

Versuch II.

Barometerstand: 753 mm Hg. $2a = 32{,}96$; $a = 16{,}48$.

t	x	$x-a$	k	%
4	1,81	14,67	0,02909	10,98
9	4,01	12,47	0,03098	24,33
14	6,21	10,27	0,03378	37,68

Versuch III.

Barometerstand: 754—755 mm Hg. $2a = 32{,}96$; $a = 16{,}48$.

t	x	$x-a$	k	%
4	1,44	15,04	0,02286	8,74
9	3,32	13,16	0,02500	20,15
14	5,71	10,77	0,03038	34,65

Versuch IV.

Barometerstand: 750—745 mm Hg. $2a = 32{,}94$; $a = 16{,}47$.

t	x	$a-x$	k	%
4	1,28	15,19	0,02022	7,77
9	3,86	12,61	0,02967	23,44
14	7,39	9,08	0,04263	44,87

Die Resultate in den vier Versuchen zeigen solche Differenzen, daß hier von einem monomolekularen Zerfall der Diäthylmalonsäure nicht die Rede sein kann. Es wäre ratsamer, die Reaktion gravimetrisch zu verfolgen, da vielleicht das Versagen des Indikators obige Differenzen hervorruft, obgleich die beiden zur Berechnung jeder Konstante ausgeführten titrimetrischen Bestimmungen gut übereinstimmende Resultate hatten.

In jedem Versuche wächst die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit zunehmender Zeit.

d) Dipropylmalonsäure[1],

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!C.(COOH)_2 = CO_2 + \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!CH.COOH\,.$$

Die Resultate des Zerfalls der Dipropylmalonsäure sind mit Vorbehalt aufzunehmen, da zu den bei der Diäthylmalonsäure erwähnten Titrationsschwierigkeiten noch einige Störungen hinzukommen, die die Untersuchung auf titrimetrischem Wege sehr erschweren.

Trotzdem hielt ich es für angebracht, den Einfluß der beiden Propylradikale auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln.

Beim Titrieren war das erste Auftreten der Rosafärbung so schwer zu erkennen, daß die zur Ermittlung eines Konstantenwertes ausgeführten titrimetrischen Bestimmungen sehr schlecht übereinstimmten. Die Erkennbarkeit der Rosafärbung wurde noch bedeutend erschwert durch das Ausfallen des Bariumsalzes der Dipropylmalonsäure, das in der Hitze sich schneller ausschied als bei Zimmertemperatur.

Das Bariumsalz der bei der Reaktion entstehenden Dipropylessigsäure ist wasserlöslich.

Die Dipropylmalonsäure selbst ist in kaltem Wasser nur schwer löslich, während in der Hitze die Löslichkeit stark zunimmt. In 500 ccm destillierten Wassers lösen sich bei Zimmertemperatur ungefähr 3,11 g, so daß die Lösung ungefähr $^1/_{15}$-n ist.

Aus einer solchen gesättigten Lösung schieden sich nach einigen Tagen wieder einzelne Krystalle aus, so daß sie, bevor sie untersucht wurde, jedesmal frisch filtriert und titriert werden mußte.

Recht erschwerend für die Untersuchung ist ferner die Schwerlöslichkeit der entstehenden Dipropylessigsäure in Wasser bei Zimmertemperatur. Beim Abkühlen einer längere Zeit gekochten Lösung scheidet sich die Dipropylessigsäure trotz der geringen Konzentration in Form von Tröpfchen auf der Ober-

[1]) Die Dipropylmalonsäure wurde von Kahlbaum bezogen.

fläche ab, so daß in der Hitze titriert wurde.[1]) Die Titration, die in der Hitze ausgeführt wird, ist natürlich mit Ungenauigkeiten verknüpft. Es hätte zwar die Lösung, in der sich die schwer lösliche Dipropylessigsäure ausgeschieden hatte, mit überschüssiger Lauge versetzt und diese mit einer Säure von bekanntem Gehalt zurücktitriert werden können, aber von dieser Methode wurde abgesehen, da die Versuchsresultate infolge der Titrationsschwierigkeiten an und für sich recht ungenau und zweifelhaft sind.

Andere Gründe schienen mir berechtigt, im Falle der Dipropylmalonsäure der in der Hitze ausgeführten Titration den Vorzug zu geben. Denn es können der gekochten Lösung, die nach dem Abkühlen die in Form von Tröpfchen ausgeschiedene Dipropylessigsäure enthält, zur Ausführung der Titration nicht beliebige Mengen mit der Pipette entnommen werden, da die zu untersuchende Flüssigkeit nicht homogen ist. Dadurch ist man gezwungen, den ganzen Kolbeninhalt für die Titration zu verbrauchen. Abgesehen davon, daß man dabei mit einer Lösung immer nur einen Konstantenwert berechnen kann, ist der Umstand in Erwägung zu ziehen, daß man für die Titration des ganzen Kolbeninhaltes[2]) besonders wegen der geringen Konzentration der Dipropylmalonsäurelösung sehr viel Lauge verbraucht und die Bürette mehrmals damit füllen muß, wodurch Ablesungsfehler nicht zu vermeiden sind.

Die wäßrige Lösung der Dipropylmalonsäure wurde mit Barytlauge vom Titer 0,6055 $^1/_{10}$-n titriert, die ungefähr der Stärke der obigen Lösung entsprach. Die folgenden Versuche wurden im Kolben II ausgeführt.

Versuch I.

Barometerstand: 744—749 mm Hg. $2a = 22{,}00$; $a = 11{,}00$.

t	x	$a-x$	k	%
6	1,96	9,04	0,03270	17,82
12	4,60	6,40	0,04513	41,82

[1]) Bereits nach 9stündigem Kochen bildete sich beim Abkühlen des Kolbeninhalts eine Emulsion.

[2]) Zur Vermeidung einer Überhitzung muß eine größere Menge der Lösung gekocht oder aber eine geeignetere Apparatur gewählt werden.

Versuch II.

Barometerstand: 742 mm Hg. $2a = 22{,}44$; $a = 11{,}22$.

t	x	$a-x$	k	%
6	1,94	9,28	0,03164	17,29
9	3,62	7,60	0,04328	32,26
14	6,97	4,25	0,06934	62.12

Die dritte Konstante wurde durch Titration in der Hitze berechnet.

Versuch III.

Barometerstand: 747—752 mm Hg. $2a = 22{,}10$; $a = 11{,}05$.

t	x	$a-x$	k	%
6	2,70	8,35	0,04669	24,43
9	4,78	6,27	0,06296	43,26
14	7,34	3.71	0,07795	66,43

Alle drei Werte wurden durch Titration in der Hitze bestimmt.

Wenn auch die Resultate dieser drei Versuche recht ungenau sind, so kann man durch Vergleich derselben mit den Konstanten der Diäthylmalonsäure doch erkennen, daß der Zerfall der Dipropylmalonsäure schneller vor sich geht als der Reaktionsverlauf der Diäthylmalonsäure.

3. Malonsäuren mit aromatischen Substituenten.

a) Benzylmalonsäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH.(COOH)_2 = CO_2 + C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH.$$

Das Bariumsalz der Benzylmalonsäure sowie der aus ihr entstehenden Hydrozimtsäure war in Wasser löslich. Die Hydrozimtsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Bereits nach vierstündigem Kochen war aus der Benzylmalonsäure so viel Hydrozimtsäure entstanden, daß diese sich beim Abkühlen des Kolbeninhaltes als feiner weißer Niederschlag ausschied. Es wurde daher in der Hitze titriert.[1])

Die Benzylmalonsäurelösung wurde im Kolben I untersucht.

[1]) Im Falle der Benzylmalonsäure hätte zwar die ausgeschiedene Hydrozimtsäure enthaltende Lösung mit überschüssiger Lauge versetzt und diese mit einer Säure zurücktitriert werden können. Da aber die Versuchsresultate der vorliegenden Arbeit wegen des Einflusses des Glasmaterials auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht absolute Größen, sondern lediglich relative Werte darstellen, so ist der Fehler, der durch die in der Hitze ausgeführte Titration entsteht, nicht wesentlich.

Barometerstand: 744 mm Hg. $2a = 34{,}74$; $a = 17{,}37$.

t	x	$a-x$	k	%
5	10.94	6,43	0,1987	62,98
9	14,36	3,01	0,1948	82,67

Da von der Benzylmalonsäure nach 9 Stunden bereits 82,67% zersetzt sind, wurde ein dritter Wert nicht mehr bestimmt.

b) Phenylmalonsäure,

$$C_6H_5.CH.(COOH)_2 = CO_2 + C_6H_5.CH_2.COOH.$$

Der Ester der Phenylmalonsäure wurde erhalten durch CO-Abspaltung aus dem Phenyloxalessigester bei der Destillation im Vakuum.

Die Verseifung des Phenylmalonsäureesters vollzieht sich spontan schon bei Zimmertemperatur unter so starker Reaktionswärme, daß dadurch ein Teil der Phenylmalonsäure zersetzt wird. Die Säure wurde aus Wasser mehrmals umkrystallisiert und zeigte den vorschriftsmäßigen Schmelzpunkt.

Die Bariumsalze der Phenylmalonsäure und der aus ihr entstehenden Phenylessigsäure waren in Wasser löslich.

Die Phenylessigsäure selbst war bei der erwähnten Verdünnung in Wasser löslich, bei längerem Stehen krystallisierte sie aus.

Es war nicht möglich, den Zerfall der Phenylmalonsäure in CO_2 und Phenylessigsäure bei der Siedetemperatur des Wassers zu messen, da bei dieser Temperatur erstere vollkommen unbeständig ist. Ein Vorversuch, bei dem die ca. $^1/_5$-n Phenylmalonsäurelösung nur wenige Minuten gekocht wurde, zeigte, daß nach dieser kurzen Zeit der Zerfall schon beendet war.

Es mußte daher die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer tieferen Temperatur gemessen werden. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde für den Versuch eine Temperatur von 88,5° gewählt, bei der früher der Zerfall der Malonsäure beobachtet worden ist.

$2a = 35{,}34$; $a = 17{,}67$.

t	x	$a-x$	k	%
0,5	12,91	4,76	2,623	73,06

Da bei dieser Temperatur sich nach 30 Minuten bereits 73% von der Phenylmalonsäure zersetzt haben, so war es nicht möglich, noch eine zweite Konstante zu berechnen. Zum Vergleiche sei angegeben, daß von der Malonsäure bei der

gleichen Temperatur und nach der gleichen Zeit 0,94% (aus der Konstante berechnet) zerfallen ist.

Um zu erfahren, ob die CO_2-Abspaltung der Phenylmalonsäure monomolekular verläuft, wurde ein neuer Versuch durchgeführt bei einer noch tieferen Temperatur. Es wurde die Temperatur gewählt, bei der die Malonsäure in wäßriger Lösung sich merklich zu zersetzen beginnt (66°).

Die für den Versuch verwendete Substanz war stark verunreinigt durch Phenylessigsäure, in die die Phenylmalonsäure beim Umkrystallisieren übergegangen war, das unvorsichtigerweise. da der Zerfallsbeginn mir nicht bekannt war, in der Wärme bei ca. 50° vorgenommen wurde.

Der wirkliche Gehalt an Phenylmalonsäure konnte aber leicht durch Titration der einige Zeit gekochten Lösung festgestellt werden.

Leider konnte aus Mangel an der schwer zu beschaffenden Phenylmalonsäure nur ein Versuch bei 66° ausgeführt werden.

$a = 3{,}98.$

t	x	$a-x$	k	%
1	1,11	2,87	0,3270	27,89
3	2,56	1,42	0,3435	64,32
5	3,32	0,66	0,3593	83,42

Wenn man die Unreinheit der Substanz und die Versuchsfehler, die durch früher schon erwähnte geringe Temperaturschwankungen entstehen, in Rechnung zieht, so lassen die Resultate doch noch auf einen regelmäßigen Zerfall der Phenylmalonsäure schließen.

Es wäre interessant, die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Säure bei verschiedenen Temperaturen und ihren Zersetzungsbeginn zu ermitteln.

4. Malonsäuren mit ungesättigten aliphatischen Substituenten.

a) Allylmalonsäure[1]),

$$CH_2{=}CH{-}CH_2.CH.(COOH)_2 = CO_2 + CH_2{=}CH{-}CH_2.CH_2.COOH.$$

Die Bariumsalze der Allylmalonsäure und der aus ihr sich bildenden Allylessigsäure waren in Wasser löslich. Letztere Säure selbst war ebenfalls löslich.

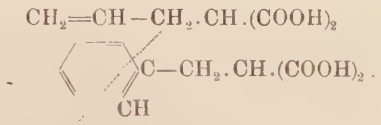
[1]) Von C. A. F. Kahlbaum.

Der folgende Versuch wurde im Kolben I ausgeführt.

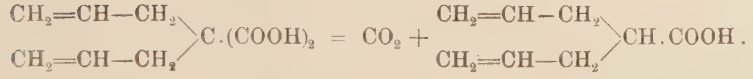
Barometerstand: 746 mm Hg. $2a = 32{,}60$; $a = 16{,}30$.

t	x	$a-x$	k	%
4	6,58	9,72	0,1292	40,37
8	10,84	5,45	0,1367	66,50
12	12,89	3,41	0,1304	79,08

Die von Herrn Prof. Dr. Staudinger, Zürich, mir gegenüber geäußerte Vermutung, daß die Allylmalonsäure ebenso wie die Benzylmalonsäure schneller zerfallen müßte als die Malonsäure, da man ihre Konstitutionen miteinander vergleichen kann, hat der Versuch bestätigt.



b) Diallylmalonsäure[1]),



Das Bariumsalz der Diallylmalonsäure war in Wasser schwer löslich. Die Titration wurde dadurch aber nicht gestört, da die Trübung nur sehr gering war.

Die Diallylessigsäure war wasserlöslich.

Die Diallylmalonsäurelösung wurde im Kolben I gekocht.

Versuch I.

Barometerstand: 738—748 mm Hg. $2a = 35{,}36$; $a = 17{,}68$.

t	x	$a-x$	k	%
4	3,80	13,88	0,06049	21,49
9	7,67	10,01	0,06320	43,38
14	11,04	6,64	0,06995	62,44

Versuch II.

Barometerstand: 749—750 mm Hg. $2a = 35{,}36$; $a = 17{,}68$.

t	x	$a-x$	k	%
4	3,85	13,83	0,06140	21,78
9	7,74	9,94	0,06398	43,78
14	11 09	6,59	0,07049	62,73

[1]) Die Säure wurde dargestellt nach Conrad und Bischoff, **A. 204**, 171.

Die Versuche mit Diäthyl- und Dipropylmalonsäure zeigten, daß die Konstanten dieser Säuren mit zunehmender Zeit wachsen. Auch bei den beiden Versuchen mit Diallylmalonsäure ist ein Wachsen der Konstantenwerte zu beobachten. Die Resultate dieser beiden Versuche zeigen aber eine recht gute Übereinstimmung, während bei den erstgenannten Säuren die Werte, die nach gleichen Zeiten berechnet wurden, sehr verschieden voneinander sind.

Auch bei den beiden Versuchen mit Diallylmalonsäure konnte die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom herrschenden Luftdruck festgestellt werden.

5. Einige Salze der Malonsäure.

a) Saures Kaliummalonat,

$$CH_2\begin{matrix}\nearrow COOK \\ \searrow COOH\end{matrix} = CO_2 + CH_3.COOK.$$

Eine wäßrige Lösung dieses Salzes wurde hergestellt, indem zu einer bestimmten Menge Kalilauge, deren Titer mit $^1/_{10}$-n Salzsäure berechnet worden war, die entsprechende Menge Malonsäure zugegeben wurde.

Die Lösung war ungefähr $^1/_5$-n.

Das Bariumkaliummalonat war wasserlöslich.

Die Versuche mit den Salzen der Malonsäure wurden im Kolben II ausgeführt.

Versuch I.

Barometerstand: 730—728 mm Hg. $a = 16{,}20$.

t	x	$a-x$	k	%
3	0,95	15,25	0,02015	5,86
6	1,80	14,40	0,01963	11,11
10	2,80	13,40	0,01898	17,28

Versuch II.

Barometerstand: 746 mm Hg. $a = 15{,}30$.

t	x	$a-x$	k	%
3	0,86	14,44	0,01928	5,62
6	1,66	13,64	0,01914	10,85
10	2,44	12,86	0,01737	15,95

Versuch III.

Barometerstand: 744 mm Hg. $a = 15{,}30$.

t	x	$a-x$	k	%
3	0,98	14,32	0,02207	6,41
6	1,68	13,62	0,01938	10,98
10	2,68	12,62	0,01926	17,52

Das saure Kaliummalonat zerfällt zwar etwas unregelmäßig, doch ist aus den Resultaten deutlich der monomolekulare Zerfall des Salzes ersichtlich.

Dasselbe gilt für das

b) saure Ammoniummalonat.

Eine wäßrige Lösung dieses Salzes wurde in analoger Weise hergestellt wie die des sauren Kaliummalonats.

Die Lösung war ungefähr $^1/_5$-n.

Da durch das Eintreten des Ammoniumradikals in die Malonsäure deren Azidität stark abgeschwächt wird, war Methylorange als Indikator nicht brauchbar.

Es wurde einfach mit Phenolphthalein titriert, obwohl auch hier wie bei der Diäthyl- und Dipropylmalonsäure Schwierigkeiten sich zeigten. Trotzdem stimmten die zur Berechnung jeder Konstante ausgeführten titrimetrischen Bestimmungen gut überein, so daß an der Richtigkeit der folgenden Resultate nicht zu zweifeln ist.

Versuch I.

Barometerstand: 743—739 mm Hg. $a = 15{,}66$.

t	x	$x-a$	k	%
3	1,06	14,60	0,02336	6,72
6	1,78	13,88	0,02011	11,37

Ein dritter Wert konnte nicht berechnet werden, da der Versuch unterbrochen werden mußte.

Versuch II.

Barometerstand: 739—740 mm Hg. $a = 15{,}66$.

t	x	$a-x$	k	%
3	0,88	14,78	0,01928	5,62
6	1,91	13,75	0,02168	12,20
10	3,23	12,43	0,02310	20,63

Wegen der Titrationsschwierigkeiten wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

c) Neutrales Natriummalonat.[1])

Beim Kochen der wäßrigen Lösung des neutralen Natriummalonats wurde diese alkalisch.

Nach vierstündigem Kochen von 150 ccm einer genau $^1/_{10}$-n-Lösung dieses Salzes wurden zur Titration 6,57 ccm, nach achtstündigem Kochen 8,47 ccm einer genau $^1/_{10}$-n-Salzsäure verbraucht.

Wie die Reaktion verläuft, konnte nicht festgestellt werden, wahrscheinlich findet Hydrolyse statt.

Im folgenden sind die Resultate, die die Untersuchung der substituierten Malonsäuren und einiger ihrer Salze ergab, tabellarisch zusammengestellt.[2])

1.	Malonsäure	0,075
2.	Methylmalonsäure	0,069
3.	Äthylmalonsäure	0,051
4.	Methyläthylmalonsäure	0,032
5.	Dimethylmalonsäure	0,030
6.	Diäthylmalonsäure (Mittelwert)	0,027
7.	Dipropylmalonsäure[3])	?
8.	Benzylmalonsäure	0,197
9.	Phenylmalonsäure	nicht zu ermitteln, da bei 100° sofortiger Zerfall eintritt
10.	Allylmalonsäure	0,132
11.	Diallylmalonsäure (Mittelwert)	0,064
12.	Saures Kaliummalonat	0,0234
13.	Saures Ammoniummalonat	

[1]) Von der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel.

[2]) Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aller Säuren und Salze sind in der Tabelle auf den Wert $k = 0{,}075$ bezogen, der für reine Malonsäure durch Versuche im Kolben I bei 100° berechnet wurde.

Die Werte für k in der Tabelle sind die bei der Siedetemperatur der Lösungen berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

[3]) k ungenau, doch bedeutend größer als der für Diäthylmalonsäure angegebene Wert.

Zusammenfassung.

1. Es konnte festgestellt werden, daß die Reaktion des Zerfalls der Malonsäure in CO_2 und Essigsäure in wäßriger Lösung monomolekular verläuft.

2. Die Temperaturkurve zeigt an, daß der Zerfall der Malonsäure in wäßriger Lösung bei ca. 66° merklich beginnt.

3. Die Temperaturkurve verläuft zwischen 100° und 110° nahezu geradlinig. Der Temperaturkoeffizient in diesem Gebiet beträgt 2,7.

4. Die Reaktionen der meisten substituierten Malonsäuren verlaufen streng monomolekular. (Ausnahmen bilden die Diäthyl-, Dipropyl- und Diallylmalonsäure.)

5. Durch Ersatz eines Methylenwasserstoffatomes der Malonsäure durch eine Alkylgruppe wird eine Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen.

6. Die Äthylgruppe wirkt stärker stabilisierend als die Methylgruppe.

7. Disubstituierte Malonsäuren zerfallen bedeutend langsamer als vergleichbare monosubstituierte.

8. Durch den Eintritt von ungesättigten Substituenten in die Malonsäure wird die Reaktion des Zerfalls beschleunigt (Allyl-, Benzyl-, Phenylmalonsäure).

9. Der Zerfall des sauren Kalium- und Ammoniummalonates geht ebenfalls monomolekular vor sich und zwar viel langsamer als derjenige der freien Säure.

Vorliegende Untersuchungen wurden ausgeführt in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel während des Sommersemesters 1917 und des Wintersemesters 1917/18.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli zu Basel und Herrn Geheimrat Prof. Dr. Marckwald, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstand, für das mir stets bewiesene wohlwollende Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich der Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, für die freundliche Überlassung einer Anzahl substituierter Malonsäureester.

Lebenslauf.

Am 31. August 1892 wurde ich, Wilhelm Wege, evangelischer Konfession, als Sohn des Gastwirts Wilhelm Wege zu Potsdam geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Realgymnasium zu Potsdam. In den ersten Jahren meiner Schulzeit wurden mir beide Eltern durch den Tod entrissen. Am 27. März 1911 erwarb ich mir das Zeugnis der Reife. Ostern 1911 wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert und widmete mich vorzugsweise dem Studium der Chemie und Physik. Nachdem ich im Dezember 1913 das anorganische und organische Verbandsexamen abgelegt hatte, war ich im Sommersemester 1914 mit meiner Doktorarbeit beschäftigt, die durch den Ausbruch des Weltkrieges unterbrochen werden mußte. Im August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger in das Heer ein und geriet am 26. Oktober 1914 beim Sturm auf Dixmuiden verwundet in französische Gefangenschaft. Nach 26 monatigem Aufenthalt in verschiedenen Hospitälern und Gefangenenlagern der Normandie und Bretagne wurde ich am 19. Dezember 1916 als Schwerverwundeter in die Schweiz ausgetauscht. Es wurde mir gestattet, meine Studien in der Schweiz fortzusetzen. Im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel brachte ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli meine bereits in Berlin begonnene Promotionsarbeit zum Abschluß. Im Juli 1918 verließ ich die Schweiz und war bis zu meiner Entlassung aus dem Heeresdienst im November 1918 im Militärversuchsamt, Berlin, als Assistent tätig.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 15. Mai 1919.

Ich nahm teil an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten: Blasius, Diels, Eucken, Frischeisen-Köhler, Gabriel, Hettner, Knoblauch, Lasson, Lehmann-Filhés, Marckwald, Nernst, Rubens, Wichelhaus, Wehnelt in Berlin; A. L. Bernoulli, Fichter, Joël, Rupe in Basel.